

DE3503458

Publication Title:

Method for producing improved water-absorbent resins

Abstract:

A method for easily, inexpensively and efficiently producing an improved water-absorbent resin having a high water absorbency and a high water absorption rate and capable of forming a gel having a high gel strength and nonstickiness, in which water-absorbent resin particles which contain water and a crosslinking agent and are in the semi-swollen state are agitated at an elevated temperature in the presence of an inert inorganic powder to conduct the crosslinking of the resin, while removing water, the water-absorbent resin containing a monomer units having a carboxyl group in the form of free acid or a metal salt.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3503458 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 35 03 458.0
㉑ Anmeldetag: 1. 2. 85
㉒ Offenlegungstag: 8. 8. 85

⑤ Int. Cl. 4:
C08J 3/24

C 08 F 265/02
C 08 F 251/00
C 08 L 33/02
C 08 L 51/02
C 08 K 3/22
C 08 K 3/36
B 01 J 20/26
C 09 K 17/00
A 01 G 25/00

DE 3503458 A1

Eigentum

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①

04.02.84 JP 19064/84

⑦① Anmelder:

Arakawa Kagaku Kogyo K.K., Osaka, JP

⑦④ Vertreter:

Redies, F., Dr.-Ing. Dr.jur.; Redies, B., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 4000 Düsseldorf

⑦② Erfinder:

Makita, Muneharu, Takatsuki, Osaka, JP; Tanioku,
Shozo, Nara, JP

⑤④ Verfahren zur Herstellung verbesserter Wasser absorbierender Harze

Verfahren zur leichten, wirtschaftlichen und wirksamen Herstellung eines verbesserten Wasser absorbierenden Harzes mit einem hohen Wasserabsorptionsvermögen und einer hohen Wasserabsorptionsrate, das ein nicht-klebriges Gel mit einer hohen Gelfestigkeit bilden kann, bei dem Wasser absorbierende Harzteilehen, die Wasser und ein Vernetzungsmittel enthalten und im halbgequollenen Zustand vorliegen, bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines inerten anorganischen Pulvers gerührt werden, um die Vernetzung des Harzes zu bewirken, während Wasser entfernt wird, wobei das Wasser absorbierende Harz Monomereinheiten mit einer Carboxylgruppe in Form der freien Säure oder eines Metallsalzes enthält.

DE 3503458 A1

01.03.85

3503458

1 T 54 921

Anmelder: Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha
21, Hirano-machi 1-chome, Higashi-ku
Osaka-shi/Japan

5

P a t e n t a n s p r ü c h e

10

1. Verfahren zur Herstellung eines verbesserten Wasser
absorbierenden Harzes, dadurch g e k e n n z e i c h n e t ,
daß man ein Wasser absorbierendes Harz in Gegenwart eines
15 Pulvers aus einem inerten anorganischen Material ein Vernet-
zungsmittel und Wasser absorbieren läßt und die resultie-
rende Mischung unter Rühren erhitzt, um die Vernetzung des
Harzes und die Entfernung von Wasser zu bewirken, wobei
das Harz Einheiten eines Monomeren mit einer Carboxylgruppe
20 in Form der freien Säure oder eines Salzes als eine Aufbau-
komponente desselben enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Wassermenge 5 bis 65 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile
25 des Wasser absorbierenden Harzes beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Pulver aus einem inerten anorganischen
Material in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-Teilen auf
30 100 Gew.-Teile des Wasser absorbierenden Harzes vorliegt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, daß das Wasser absorbierende Harz ein
Vertreter ist, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die be-
35 steht aus einem vernetzten Acryl- oder Methacrylsäurepoly-
meren, einem vernetzten Polysaccharid-Acryl- oder -Meth-
acrylsäure-Pfropfcopolymeren, einem vernetzten Acryl- oder

- 1 Methacrylsäure-Acrylamid-sulfoniertes Acrylamid-Terpoly-
meren und ihren Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen.
- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, daß das Pulver aus einem inerten anorgani-
schen Material ein feinteiliges Metalloxid ist.
- 10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
gekennzeichnet, daß das Pulver aus einem inerten anorga-
nischen Material ein Vertreter ist, der ausgewählt wird
aus der Gruppe, die besteht aus feinteiligem Siliciumdi-
oxid, Titandioxidpulver und Aluminiumoxidpulver.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch
gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel eine poly-
funktionelle Verbindung ist, die mit einer in dem Wasser
absorbierenden Harz vorhandenen funktionellen Gruppe
reagieren kann.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch
gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel ein Vertreter
ist, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus
einer Diglycidylätherverbindung, einem polyvalenten
Metallsalz und einer Halogenepoxyverbindung.

25

30

35

01.02.85

3

3503458

1 T 54 921

Anmelder: Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha
21, Hirano-machi 1-chome, Higashi-ku
Osaka-shi/Japan

5

Verfahren zur Herstellung verbesserter Wasser
absorbierender Harze

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung ver-
15 besserter Wasser absorbierender Harze.

Wasser absorbierende Harze werden für die Herstellung von
Damenbinden, Tampons, Windeln, Wegwerf-Staubtüchern und
anderen Hygieneartikeln sowie als Wasser zurückhaltende
20 Agentien auf den Gebieten der Landwirtschaft und des Garten-
baus verwendet. Sie werden auch zum Zwecke der Koagula-
tion von Schlamm, zur Verhinderung der Kondensation von
Tau auf Baumaterialien, zur Dehydratation von Öl und dgl.
verwendet.

25

Zu bekannten Wasser absorbierenden Harzen dieses Typs ge-
hören vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise ver-
netztes Polyethylenoxid, Hydrolysate von Stärke-Acrylnitril-
Pfropfcopolymeren, teilweise vernetzte Polyacrylsäuresalze,
30 Vinylalkohol-Acrylsäuresalz-Copolymere und dgl. Jedes die-
ser Harze weist jedoch bestimmte Nachteile auf, beispiels-
weise ein unbefriedigendes Absorptionsvermögen, eine ge-
ringe Gelfestigkeit trotz eines hohen Absorptionsvermögens
(falls ein solches erreicht wird), die Bildung eines kleb-
35 rigen Gels durch Wasserabsorption oder eine niedrige Was-
serabsorptionsrate.

- 1 Es ist bekannt, daß die Wasserabsorptionsrate erhöht werden kann durch Erhöhung der Vernetzungsdichte eines Wasserabsorbierenden Harzes, wodurch gleichzeitig sein Wasserabsorptionsvermögen herabgesetzt wird. Dieses Verfahren ist
5 jedoch unerwünscht, da dabei das Absorptionsvermögen, das die wichtigste Eigenschaft des Wasser absorbierenden Harzes ist, verringert wird, weil die Vernetzungsdichte zu hoch wird.
- 10 Ein anderes bekanntes Verfahren zur Erhöhung der Wasserabsorptionsrate eines Wasser absorbierenden Harzes besteht darin, daß man das Wasser absorbierende Harz mit Wasser mischt in Gegenwart eines hydrophilen organischen Lösungsmittels, wie z.B. eines niederen Monohydroxyalko-
15 hols, um das Wasser in dem Alkohol zu lösen oder zu dispergieren, wodurch das Wasser von dem Harz im wesentlichen gleichmäßig absorbiert wird, das Harz mit dem gleichmäßig darin absorbierten Harz vernetzt und dann trocknet. Bei der praktischen Durchführung dieses Verfahrens wird
20 es als vom Standpunkt der Eigenschaften des Wasser absorbierenden Harzes aus betrachtet bevorzugt angesehen, die Vernetzung in einem Zustand durchzuführen, in dem eine große Menge Wasser von dem Harz absorbiert wird. In der Praxis ist jedoch die Menge des Wassers begrenzt und
25 außerdem kann eine Aggregation der Harzteilchen, die im gequollenen Zustand vorliegen, auftreten, selbst wenn die von dem Harz absorbierte Wassermenge gering ist, was leicht zu einer Klumpenbildung führt. Das Verfahren ist somit schlecht in der Handhabung bzw. praktischen Durch-
30 führung, so daß es für kommerzielle Zwecke weniger geeignet ist. Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens ist es daher erforderlich, die Wasser absorbierenden Harzteilchen durch Zugabe einer geringen Menge Wasser in Gegenwart einer großen Menge eines hydrophilen or-
35 ganischen Lösungsmittels in einen in Wasser aufgequollenen Zustand zu überführen, wodurch eine Aggregation der Harzteilchen verhindert wird, die sonst während der Vernet-

1 zung auftreten würde. Wenn dieses Verfahren in dieser
Weise durchgeführt wird, treten andere Probleme auf, wie
z.B. hohe Produktionskosten und eine geringe Produktivi-
tät.

5

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein
modifiziertes Wasser absorbierendes Harz mit einem gu-
ten Wasserabsorptionsvermögen und einer hohen Wasserab-
sorptionrate zu schaffen, das durch Absorption von
10 Wasser ein nicht-klebriges Gel mit einer hohen Festig-
keit bilden kann. Ziel der Erfindung ist es ferner, ein
Verfahren zur Herstellung des modifizierten Wasser ab-
sorbierenden Harzes anzugeben, das leicht und wirtschaft-
lich in guter Ausbeute bzw. gutem Wirkungsgrad durchge-
15 führt werden kann.

Diese und weitere Ziele, Merkmale und Vorteile der Er-
findung gehen aus der nachfolgenden Beschreibung hervor.

20 Es wurde nun gefunden, daß die obengenannten Ziele er-
findungsgemäß erreicht werden können durch Verwendung
eines Pulvers aus einem inerten anorganischen Material
beim Vernetzen von Wasser absorbierenden Harzen, ohne
daß es erforderlich ist, irgendwelche hydrophilen organi-
25 schen Lösungsmittel zu verwenden, wie sie bei dem Stand
der Technik bisher als wesentliche Komponenten verwendet
worden sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstel-
30 lung eines verbesserten Wasser absorbierenden Harzes, das
dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Wasser absorbie-
rendes Harz in Gegenwart eines Pulvers aus einem iner-
ten anorganischen Material ein Vernetzungsmittel und
Wasser absorbieren läßt und die resultierende Mischung
35 unter Rühren erhitzt, um dadurch die Vernetzung des
Harzes und die Entfernung von Wasser zu bewirken, wobei
das Harz Einheiten eines Monomeren mit einer Carboxyl-

- 1 gruppe in Form der freien Säure oder eines Salzes als
eine Aufbaukomponente desselben enthält.

Die Wasser absorbierenden Harze, die nach dem erfindungs-
5 gemäßen Verfahren modifiziert werden können, unterliegen
keinen speziellen Beschränkungen, so lange sie unter den
Aufbaukomponenten aus einem Homopolymeren oder Copoly-
meren eine Monomereinheit mit einer Carboxylgruppe in
Form der freien Säure oder eines Salzes enthalten. Zu
10 den erfindungsgemäß verwendeten Wasser absorbierenden
Harzen gehören beispielsweise vernetzte Acryl- oder Meth-
acrylsäure-Polymere, vernetzte Polysaccharid-Acryl- oder
-Methacrylsäure-Pfropfcopolymere, vernetzte Acryl- oder
Methacrylsäure-Acrylamid-sulfoniertes Acrylamid-Terpoly-
15 mere und die Alkali- oder Erdalkalimetallsalze davon,
beispielsweise vernetzte Produkte von Acrylsäure (oder
Salzen davon)-Homopolymer, Acrylsäure (oder Salzen davon)-
Methacrylsäure (oder Salzen davon)-Copolymeren und Stärke-
Acrylsäure (oder Salzen davon)-Pfropfcopolymeren; ver-
20 netzte Polysaccharid-Alkylacrylat- oder -Methacrylat-
Pfropfcopolymer-Hydrolysate, vernetzte Polysaccharid-
Acrylnitril-Pfropfcopolymer-Hydrolysate und vernetzte
Polysaccharid-Acrylamid-Copolymer-Hydrolysate, beispiele-
weise vernetzte Produkte von hydrolysiertem Stärke-
25 Ethylacrylat-Pfropfcopolymer, hydrolysiertem Stärke-
Methylmethacrylat-Pfropfcopolymer, hydrolysiertem Stärke-
Acrylnitril-Pfropfcopolymer und hydrolysiertem Stärke-
Acrylamid-Pfropfcopolymer; vernetzte Alkylacrylat- oder
-methacrylat-Vinylacetat-Copolymerhydrolysate, wie ver-
30 netzte Produkte von hydrolysiertem Ethylmethacrylat-
Vinylacetat-Copolymer und hydrolysiertem Methylacrylat-
Vinylacetat-Copolymer; vernetzte Stärke-Acrylnitril-
Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure-Pfropfcopolymer-
Hydrolysate; vernetzte Stärke-Acrylnitril-Vinylsulfon-
35 säure-Pfropfcopolymer-Hydrolysate; vernetzte Natrium-
carboxymethylcellulose und dgl. Diese können allein oder
in Form einer Mischung derselben verwendet werden.

01.02.85

7
-8-

3503458

- 1 Unter den obengenannten Wasser absorbierenden Harzen bevorzugt sind vernetzte Acryl- oder Methacrylsäure-Polymere, vernetzte Polysaccharid-Acryl- oder -Methacrylsäure-Pfropf-copolymere, vernetzte Acryl- oder -Methacrylsäure-Acryl-
5 amid-sulfoniertes Acrylamid-Terpolymere und Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze dieser Polymeren.

Die Wasser absorbierenden Harze werden in Form von Teil-
chen verwendet. So lange sie in Form von Teilchen, wie
10 z.B. eines Pulvers oder in Form von Granulat, vorliegen, unterliegen die Teilchengröße und ihre Gestalt keinen speziellen Beschränkungen. Im allgemeinen ist jedoch eine Teilchengröße von etwa 2,0 bis etwa 0,025 mm (10-600 mesh) bevorzugt.

- 15 Das erfindungsgemäß in Form eines Pulvers verwendete inerte anorganische Material umfaßt beispielsweise Siliciumdioxidpulver, hydratisiertes Aluminiumoxidpulver, hydratisiertes Titanoxidpulver, Anhydride dieser Metalloxide und
20 Pulver von Materialien, die diese Metalloxidhydrate oder -anhydride als Hauptkomponenten enthalten. Sie können allein oder in Form einer Mischung derselben verwendet werden. Das Kristallsystem des anorganischen Materials ist nicht kritisch. So können beispielsweise im Falle von
25 Aluminiumoxidpulver die α -, β - und γ -Formen in gleicher Weise verwendet werden. Auch kann es sich im Falle von Titanoxid handeln um TiO , Ti_2O_3 oder TiO_2 . Außerdem ist im Falle von Hydratpulvern der Hydratationsgrad nicht kritisch. So sind beispielsweise $Al_2O_3 \cdot H_2O$ -Pulver,
30 $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ -Pulver und $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ -Pulver in gleicher Weise verwendbar als Aluminiumoxidhydratpulver und das Titandioxidhydratpulver kann sein $TiO_2 \cdot H_2O$ -Pulver oder $TiO_2 \cdot 2H_2O$ -Pulver. Beispiele für die obengenannten Pulver von Materialien, welche die Metalloxidhydrate oder -anhy-
35 dride als Hauptkomponenten enthalten, sind beispielsweise solche, die hauptsächlich enthalten hydratisiertes Siliciumdioxid und/oder wasserfreies Siliciumdioxid (nach-

1 stehend als "feines Siliciumdioxid" bezeichnet), wie z.B.
kolloidales Siliciumdioxid, weißer Kohlenstoff und ultra-
feines Siliciumdioxid, solche, die hauptsächlich enthalten
hydratisiertes und/oder wasserfreies Aluminiumoxid, wie
5 z.B. hydratisiertes plattenförmiges Aluminiumoxid und hy-
dratisiertes faserförmiges Aluminiumoxid, und solche, die
hauptsächlich enthalten hydratisiertes und/oder wasser-
freies Titanoxid vom Rutil- oder Anatas-Typ. Unter diesen
inerten anorganischen Pulvern bevorzugt sind feines Sili-
10 ciumdioxid, Titandioxidpulver und Aluminiumoxidpulver.
Das anorganische Pulver hat vorzugsweise eine durchschnitt-
liche Teilchengröße von 0,001 bis 10 μm , insbesondere von
0,005 bis 1 μm . In jedem Falle ist es bevorzugt, daß das
anorganische Pulver die Eigenschaft hat, die Dispergierbar-
15 keit der Wasser absorbierenden Harzteilchen, die durch die
Wasserabsorption im gequollenen Zustand vorliegen, zu
verbessern, insbesondere ihr Fließvermögen zu verbessern.

Bei den erfindungsgemäß verwendeten Vernetzungsmitteln
20 handelt es sich um solche mit 2 oder mehr funktionellen
Gruppen, die mit einer in dem Wasser absorbierenden Harz,
das modifiziert werden soll, vorhandenen funktionellen
Gruppe, wie z.B. Carboxylgruppe oder ihrem Salz, Hydroxyl-
gruppe, Sulfogruppe, Aminogruppe oder dgl., reagieren
25 können. Es können beliebige derartige Vernetzungsmittel
ohne jede spezielle Beschränkung verwendet werden. Zu
solchen Vernetzungsmitteln gehören beispielsweise die
Glycidylätherverbindungen, polyvalente Metallsalze,
Halogenepoxyverbindungen, Aldehydverbindungen, Isocyanat-
30 verbindungen und dgl.

Typische Beispiele für die obengenannten Glycidylätherver-
bindungen sind beispielsweise Ethylen- oder Polyethylen-
glykoldiglycidyläther, Propylen- oder Polypropylenglykol-
35 diglycidyläther und Glycerin- oder Polyglycerindiglycidyl-
äther. Unter ihnen ist der Ethylenglykoldiglycidyläther
am meisten bevorzugt.

01.02.85

9
-x

3503458

- 1 Als obengenannte polyvalente Metallsalze können beispiels-
weise erwähnt werden Verbindungen, die durch ionische
Reaktion mit der funktionellen Gruppe, wie z.B. einer
Carboxylgruppe, die in dem Wasser absorbierenden Harz
5 vorliegt, Vernetzungen bilden können. Typische Beispiele
dafür sind Halogenide, Sulfate und Nitrate von zweiwer-
tigen Metallen (wie Magnesium, Calcium, Barium, Zink)
oder dreiwertigen Metallen (wie Aluminium, Eisen) und
insbesondere Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat, Eisen-
10 (III)chlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, Aluminium-
chlorid, Poly(aluminiumchlorid), Eisen(III)nitrat, Cal-
ciumnitrat und Aluminiumnitrat.

- Typische Beispiele für die obengenannten Halogenepoxy-
15 verbindungen sind beispielsweise Epichlorhydrin, Epi-
bromhydrin und α -Methylepichlorhydrin. Typische Beispiele
für die Aldehydverbindungen sind beispielsweise Glutaral-
dehyd und Glyoxal. Typische Beispiele für die Isocyanatver-
bindungen sind beispielsweise 2,4-Tolylendiisocyanat und
20 Hexamethylendiisocyanat.

- Die Vernetzungsmittel können allein oder in Form einer
Mischung derselben verwendet werden. Vorzugsweise wird
ein geeignetes Vernetzungsmittel ausgewählt in Abhängigkeit
25 von der Art des zu modifizierenden Wasser absorbierenden
Harzes. Der Zweck ihrer Verwendung besteht darin, dem
Wasser absorbierenden Harz wieder eine vernetzte Struk-
tur zu verleihen, wodurch die Eigenschaften des zu modi-
fizierenden Wasser absorbierenden Harzes verbessert
30 werden. Unter den obengenannten Vernetzungsmitteln sind
Diglycidylätherverbindungen, polyvalente Metallsalze und
Halogenepoxyverbindungen für diesen Zweck besonders
gut geeignet.

- 35 Erfindungsgemäß wird eine Mischung aus Wasser absorbie-
renden Harzteilchen, Wasser, einem Pulver aus einem an-
organischen Material und einem Vernetzungsmittel bei

1 erhöhter Temperatur gerührt, um die Vernetzung des Harzes
zu bewirken, während Wasser abdestilliert wird. Das Wasser
und das Vernetzungsmittel werden von dem Harz absorbiert
und die Harzteilechen liegen beim Rühren im halbgequollenen
5 Zustand vor. Auf 100 Gew.-Teile eines zu modifizierenden
Wasser absorbierenden Harzes werden verwendet 0,1 bis 30,
vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-Teile eines inerten anorganischen
Materialpulvers und 5 bis 65, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-
Teile Wasser.

10

Wenn die Menge des inerten anorganischen Pulvers weniger
als 0,1 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile des Wasser absor-
bierenden Harzes beträgt, führt das Rühren des Harzes im
halbgequollenen Zustand leicht zu einer Aggregation der
15 Harzteilechen, so daß kein gleichmäßiges Fortschreiten der
Vernetzungsreaktion erzielt wird oder das Fortschreiten
der Vernetzungsreaktion selbst erschwert wird. Auch wenn das
anorganische Material in einer Menge von mehr als 30 Gew.-
Teilen verwendet wird, ist ein zusätzlicher Effekt kaum zu
20 beobachten und es kann vielmehr eine Tendenz zur Abnahme
des Absorptionsvermögens pro Gewichtseinheit des Wasser
absorbierenden Harzes auftreten.

Wenn Wasser in einer Menge von weniger als 5 Gew.-Teilen
25 auf 100 Gew.-Teile des Wasser absorbierenden Harzes ver-
wendet wird, weist das durch weitere Vernetzung modifi-
zierte Wasser absorbierende Harz noch eine unbefriedigende
Festigkeit und Klebrigkeit des durch die Wasserabsorption
gebildeten Gels auf. Wenn die Wassermenge mehr als 65 Gew.-
30 Teile beträgt, tritt eine Aggregation der Harzteilechen
in dem halbgequollenen Zustand auf, was zur Klumpenbildung
führt, so daß die Vernetzungsreaktion nicht gleichmäßig
fortschreitet. Wenn Wasser in einer Menge von 5 bis 65
Gew.-Teilen, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-Teilen verwen-
35 det wird, kann ein modifiziertes, Wasser absorbierendes
Harz mit einem guten Absorptionsvermögen und sowohl mit
einer hohen Wasserabsorptionsrate als auch mit einer hohen

01.03.55

M
-8-

3503458

- 1 Gelfestigkeit erhalten werden, das durch die Wasserab-
sorption nicht klebrig wird. Darüber hinaus ist bei der
Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Ver-
wendung irgendeines hydrophilen organischen Lösungsmit-
5 tels wie beim Stand der Technik nicht erforderlich und
eine Klumpenbildung als Folge einer Aggregation der ge-
quollenen Harzteilchen kann verhindert werden allein durch
die Anwesenheit des inerten anorganischen Pulvers, so
daß das Reaktionssystem homogen wird und die Vernetzungs-
10 reaktion in einem Zustand, bei dem eine Rührung ganz
gut möglich ist, leicht durchgeführt werden kann. Außer-
dem wird, wie oben angegeben, erfindungsgemäß überhaupt
kein organisches Lösungsmittel verwendet und deshalb
kann der volumetrische Wirkungsgrad bei der Herstellung
15 des Wasser absorbierenden Harzes (die Ausbeute pro Volumen-
einheit der Apparatur) in starkem Ausmaß erhöht werden.
Außerdem sind Stufen zur Abtrennung (Rückgewinnung) und
Reinigung des organischen Lösungsmittels nicht erforder-
lich und dies kann zur Herabsetzung der Kosten bei der
20 Herstellung des Wasser absorbierenden Harzes beitragen.

Die Menge des Vernetzungsmittels variiert in Abhängigkeit
von der Art des Vernetzungsmittels und der Art des zu
modifizierenden, Wasser absorbierenden Harzes, der Wasser-
25 menge, der Art und Menge des inerten anorganischen Pul-
vers, dem beabsichtigten Zweck des Wasser absorbierenden
Harzes und anderen Faktoren. Im allgemeinen wird das
Vernetzungsmittel in einer Menge von etwa 0,005 bis
etwa 5,0 %, vorzugsweise von 0,01 bis 1,0 %, bezogen auf
30 das verwendete Wasser absorbierende Harz, verwendet.
Im allgemeinen führt die Verwendung einer geringeren Men-
ge an Vernetzungsmittel als 0,005 % zu geringen Modifi-
kationseffekten und wenn die Menge mehr als 5 % beträgt,
wird der Vernetzungsgrad so hoch, daß das Absorptionsver-
35 mögen abnimmt.

Das erfindungsgemäße modifizierte Wasser absorbierende
Harz wird beispielsweise hergestellt durch Mischen eines

Die Art der Durchführung des Rührens während der Zugabe des Vernetzungsmittels und des Wassers zu den Harzteilen 35 oder während der nachfolgenden Vernetzungsreaktion unterliegt keinen speziellen Beschränkungen. Es können beliebige Arten angewendet werden, die eine im wesentlichen

01.02.85

73
-11-

3503458

- 1 gleichmäßige Durchmischung dieser Komponenten ergeben.
Es können beispielsweise Rührer, pneumatische Rührer, Knetter und Pipeline-Mischer mit verschiedenen Typen und Formen der Rührblätter verwendet werden.
- 5 Die für eine glatte Durchführung der Vernetzungsreaktion geeigneten Temperaturbedingungen variieren in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Vernetzungsmittels, der Art und Menge des inerten anorganischen Pulvers, dem
- 10 beabsichtigten Zweck des modifizierten, Wasser absorbierenden Harzes und anderen Faktoren und können daher nicht spezifisch angegeben werden. Es ist jedoch im allgemeinen bevorzugt, die Reaktion innerhalb des Temperaturbereiches von 40 bis 150°C durchzuführen.
- 15 Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene modifizierte, Wasser absorbierende Harz weist ein hohes Absorptionsvermögen auf und kann Wasser in einer hohen Absorptionsrate absorbieren. Auch ergibt es ein Gel, das
- 20 nicht-klebrig ist und eine hohe Gelfestigkeit aufweist. Ferner kann erfindungsgemäß das wie oben angegeben modifizierte, Wasser absorbierende Harz leicht und wirkungsvoll hergestellt werden.
- 25 Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Es ist vielmehr so, daß verschiedene Abänderungen und Modifikationen gegenüber den nachfolgenden Angaben durchgeführt werden können, ohne daß dadurch der Rahmen der vorliegenden
- 30 Erfindung verlassen wird.

Beispiel 1

- Ein zerlegbarer 300-ml-3-Hals-Kolben wurde mit 100 g
- 36 eines Pulvers eines vernetzten Polyacrylsäure-Kaliumsalzes (im Handel erhältlich unter dem Warenzeichen "Arasorb", hergestellt von der Firma Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) und 3 g feinteiligem Siliciumdioxid (im Handel er-

- 1 hältlich unter dem Warenzeichen "Aerosil 200", hergestellt
von der Firma Nippon Aerosil Kabushiki Kaisha, durch-
schnittliche Teilchengröße 0,012 μm) beschickt. Das Ganze
wurde unter Verwendung eines Rührers gut gerührt und eine
5 Lösung von 0,20 g Ethylenglykoldiglycidyläther, gelöst in
25 g Wasser, wurde portionsweise in den Kolben gegeben,
während gerührt wurde, bis eine gleichmäßige Dispersion
erhalten worden war. Die resultierende Mischung wurde dann
etwa 1 h lang auf etwa 120°C erhitzt, um das Polymere zu
10 vernetzen, während Wasser abdestilliert wurde. Danach wurde
das restliche Wasser unter vermindertem Druck (etwa 30
mm Hg) etwa 10 min lang abdestilliert, wobei man 95 g
eines modifizierten, Wasser absorbierenden Harzes erhielt.
- 15 Unter Anwendung der nachstehend beschriebenen Verfahren
wurden bei dem dabei erhaltenen Wasser absorbierenden
Harz das Wasserabsorptionsvermögen, die Wasserabsorptions-
rate, die Gelfestigkeit und die Gelklebrigkeit bestimmt.
Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammen
20 mit dem Ergebnis der Beobachtung des Zustands des Wasser
absorbierenden Harzes während der Vernetzungsreaktion
angegeben.

Wasserabsorptionsvermögen

- 25 In einen 200-ml-Becher wurden 150 g entionisiertes Wasser
und 0,12 g des erfindungsgemäß erhaltenen Wasser absor-
bierenden Harzes gegeben. Nach 30-minütigem Stehenlassen
wurde das Harz durch ein Drahtnetz mit einer Maschenwei-
te von 0,074 mm (200 mesh) filtriert und das Abstromwas-
30 ser wurde gewogen und das Absorptionsvermögen wurde unter
Anwendung der folgenden Gleichung errechnet:

$$\text{Absorptionsvermögen} = \frac{\begin{array}{l} \text{(Gewicht des zu Beginn} \\ \text{zugegebenen Wassers)} \end{array} - \begin{array}{l} \text{(Gewicht des} \\ \text{Abstromwassers)} \end{array}}{\begin{array}{l} \text{(Gewicht des Wasser absorbierenden} \\ \text{Harzes)} \end{array}}$$

35

75
-12-

01.02.85

3503458

1 Wasserabsorptionsrate

In einen 100-ml-Becher wurden 50 g physiologische Kochsalzlösung (0,9 gew.-%ige wäßrige Lösung von Natriumchlorid) und ein Rührstab gegeben. Während des Rührens mit
5 600 UpM auf einem Magnetrührer wurden 2,0 g eines Wasser absorbierenden Harzes zugegeben, wobei eine Gelierung auftrat als Folge der Wasserabsorption und des Aufquellens, was zur Abnahme des Fließvermögens und zum Verschwinden des Wirbels um das Rührzentrum herum führte. Die Zeit
10 von der Zugabe des Harzes bis zum Verschwinden des Wirbels wurde gemessen und als Index für die Wasserabsorptionsrate angegeben.

Gelfestigkeit

15 Es wurde ein Gel gebildet durch Mischen von 60 g physiologischer Kochsalzlösung mit 2,0 g eines Wasser absorbierenden Harzes (dieses Gel wird nachstehend als "30-fach-Gel" bezeichnet) und es wurde die Härte des Gels gemessen unter Verwendung eines Neocurdometers, hergestellt von der Firma
20 Iio Denki Kabushiki Kaisha. Unter Härte ist die elastische Kraft beim Bruch des Gels zu verstehen.

Klebrigkeit des Gels

Im allgemeinen besteht die Neigung, daß Materialien, die
25 eine Bruchkraft aufweisen, keine Konsistenz besitzen, während Materialien, die eine Konsistenz besitzen, keine Bruchkraft aufweisen. Daher wurde die Bruchkraft oder Konsistenz des 30-fach-Gels gemessen unter Verwendung des Neocurdometers und die Klebrigkeit des Gels wurde
30 an Hand des gemessenen Wertes abgeschätzt. Der hier verwendete Ausdruck "Bruchkraft" steht für eine Kraft, die erforderlich ist, um den elastischen Körper an der Grenze der Elastizitätskraft zu brechen oder zu zerreißen, und unter dem hier verwendeten Ausdruck "Konsistenz" ist die
35 scheinbare Viskosität zu verstehen, die in Form einer Reibungskraft dem Gelfluß entgegenwirkt.

1 Beispiele 2 bis 13 und Vergleichsbeispiele 2 und 5

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 wurden modifizier-
te, Wasser absorbierende Harze hergestellt, wobei diesmal
5 jedoch die in der folgenden Tabelle angegebenen Reak-
tionssysteme angewendet wurden, und es wurden ihre physika-
lischen Eigenschaften ermittelt. Die Ergebnisse sind in
der folgenden Tabelle angegeben.

10 Vergleichsbeispiel 1

In einen zerlegbaren 1-l-Drei-Hals-Kolben wurden 100 g
eines vernetzten Polyacrylsäure-Kaliumsalzes (im Handel
erhältlich unter dem Warenzeichen "Arasorb", hergestellt
15 von der Firma Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) ge-
geben und es wurden 200 g Methanol in den Kolben gegeben
und es wurde gründlich gerührt mit einem Rührer, um die
Polymerteilchen zu dispergieren. Dem Kolben wurde eine
Lösung von 0,20 g Ethylenglykoldiglycidyläther, gelöst in
20 einem Gemisch aus 100 g Methanol und 30 g Wasser, zuge-
tropft zur Herstellung einer Aufschlammung. Die Auf-
schlammung wurde unter Rühren erhitzt, um die Vernetzung
des Polymeren zu bewirken, während Methanol und Wasser
abdestilliert wurden. Das zurückbleibende Methanol und das
25 zurückbleibende Wasser wurden dann unter vermindertem
Druck (30 mm Hg) 30 min lang abdestilliert, wobei man
90 g eines modifizierten, Wasser absorbierenden Harzes
erhielt.

30 Das erhaltene modifizierte Wasser, absorbierende Harz wur-
de auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 beurteilt.
Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben zusammen
mit dem Zustand des Harzes, der während der Vernetzungs-
reaktion beobachtet wurde.

35

Vergleichsbeispiele 3, 4 und 6

Die Verfahren des Beispiels 1 wurden wiederholt, wobei

01.02.85

77
-15-

3503458

1 diesmal jedoch die in der folgenden Tabelle angegebenen
Reaktionssysteme verwendet wurden, es wurden jedoch die
gewünschten Produkte nicht erhalten wegen des Auftretens
einer Blockierung der Polymerteilchen während der Zugabe
5 von Wasser oder der Vernetzungsreaktion.

10

15

20

25

30

35

Tabelle

	Reaktionssystem (g)				Ausbeute (g)
	wasser absorbierendes Harz	anorganisches Pulver	Vernetzungs- mittel	Lösungs- mittel	
Beisp. 1	Arasorb (100)	Aerosil 200 (3)	EGDG (0.2)	Wasser (25)	95
" 2	Resin A (100)	" (3)	" (0.2)	" (25)	96
" 3	Resin B (100)	" (3)	" (0.2)	" (25)	96
" 4	Arasorb (100)	" (3)	" (0.2)	" (10)	96
" 5	" (100)	" (3)	" (0.2)	" (50)	96
" 6	" (100)	" (3)	" (0.05)	" (25)	95
" 7	" (100)	" (3)	" (1.0)	" (25)	96
" 8	" (100)	" (1)	" (0.2)	" (25)	94
" 9	" (100)	" (10)	" (0.2)	" (25)	103
" 10	" (100)	TiO ₂ (3)	" (0.2)	" (25)	95
" 11	" (100)	Al ₂ O ₃ (3)	" (0.2)	" (25)	95
" 12	" (100)	Aerosil 200 (3)	Epichlorohydrin (0.3)	" (25)	95
" 13	" (100)	" (3)	MgCl ₂ (0.6)	" (25)	95
Vergl. Beisp. 1	" (100)	-	EGDG (0.2)	Methanol (300) Wasser (30)	90
" 2	" (100)	Aerosil 200 (3)	" (0.2)	Methanol (25)	93
" 3	" (100)	-	" (0.2)	Wasser (25)	-
" 4	" (100)	Aerosil 200 (20)	" (0.2)	" (120)	-
" 5	" (100)	" (3)	" (0.2)	" (3)	92
" 6	" (100)	" (0.5)	" (0.2)	" (25)	-
					33
					50
					33
					45
					58

3503458

Tabelle - Fortsetzung

Zustand während Wasserab- sorptionen- vermögen			Physikalische Eigenschaften des Gels		
Während Wasserab- sorptionen- vermögen			Härte (dyn/cm ²)	Bruchkraft (dyn/cm ²)	Konsistenz (dyn/cm ³)
Beisp. 1	gut	330	38.32x10 ³	12.94x10 ⁴	-
" 2	"	360	30.77x10 ³	9.76x10 ⁴	-
" 3	"	310	41.27x10 ³	14.21x10 ⁴	-
" 4	"	460	28.61x10 ³	10.22x10 ⁴	-
" 5	"	290	43.29x10 ³	15.30x10 ⁴	-
" 6	"	620	25.20x10 ³	8.24x10 ⁴	-
" 7	"	190	44.02x10 ³	15.89x10 ⁴	-
" 8	"	360	31.73x10 ³	10.12x10 ⁴	-
" 9	"	300	37.31x10 ³	14.03x10 ⁴	-
" 10	"	410	30.08x10 ³	10.00x10 ⁴	-
" 11	"	370	33.72x10 ³	11.71x10 ⁴	-
" 12	"	460	28.91x10 ³	8.76x10 ⁴	-
" 13	"	280	39.11x10 ³	13.19x10 ⁴	-
Vergl. Beisp. 1	"	350	36.37x10 ³	12.74x10 ⁴	-
" 2	"	760	0.62x10 ³	-	4.8x10 ⁴
" 3 Blockierung	"	-	-	-	-
" 4	"	-	-	-	-
" 5	gut	690	7.53x10 ³	-	5.02x10 ⁴
" 6 Blockierung	"	-	-	-	-

79
-21-

3503458

1 Fußnoten zur Tabelle

Arasorb: vernetztes Polyacrylsäure-Kaliumsalz, hergestellt von der Firma Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha

5 Resin A: im Handel erhältliches vernetztes Stärke-Natriumacrylat-Pfropfcopolymeres

Resin B: vernetztes Acrylamid/Kaliumacrylat/Kalium-2-acrylamid-2-methylpropansulfonat-Terpolymeres in einem Molverhältnis 3/4/3

10 Aerosil 200: feinteiliges Siliciumdioxid, hergestellt von der Firma Nippon Aerosil Kabushiki Kaisha

EGDG: Ethylenglykoldiglycidyläther.

Zusätzlich zu den in den Beispielen verwendeten Komponenten können in den Beispielen auch andere Komponenten, wie sie weiter oben in der Beschreibung angegeben sind, verwendet werden, wobei praktisch die gleichen Ergebnisse erzielt werden.

20

25

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.